

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197466

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 3/72
C 08 G 18/64

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J
7019—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 金属塗装組成物

⑰ 特 願 昭58—73407

⑱ 出 願 昭58(1983)4月25日

⑲ 発 明 者 佐野孝
京都市山科区西野阿芸沢町1—
7

⑲ 発 明 者 牧宏久
寝屋川市国松町32の13

⑲ 発 明 者 高松輝雄
君津市君津1番地新日本製鐵株

式會社君津製鐵所内

⑲ 発 明 者 新藤芳雄
君津市君津1番地新日本製鐵株
式會社君津製鐵所内

⑲ 出 願 人 第一工業製薬株式会社
京都市下京区西七条東久保町55
番地

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 赤岡迪夫

明 細 書

1. 発明の名称

金属塗装組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 分子の主鎖が炭素原子と水素原子のみで形成され、分子中に2個以上の水酸基を有する

ポリオール〔以下(a)ポリオールという〕と、

(b) ヒマシ油又はその誘導体〔以下(b)化合物という〕と、

(c) 分子中に2個以上の水酸基および／またはアミノ基を有し、水酸基価および／またはアミノ価が120mg KOH/gより高い化合物〔以下(c)化合物という。ただし(a)ポリオールおよび(b)化合物は除く。〕と、

(d) 有機ポリイソシアネート化合物〔以下(d)化合物という〕とを含み、これらの配合比が

(a)ポリオールが100～10重量部、

(b)化合物が0～90重量部、

(c)化合物が0～300重量部、

(d)化合物が(a)ポリオール+(b)化合物+(c)化合物のすべての水酸基およびアミノ基に対するNCO/(OH+NH₂)の比が0.85～1.5となる量であり、かつそれらを反応して得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする金属塗装組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属塗装組成物、さらに詳しくは耐食、耐水、耐衝撃、電気絶縁等を目的として比較的厚塗りの金属塗装組成物に関する。

従来この種の塗装組成物としては種々のものが実用化されている。例えば鋼管の塗装材料としてアスファルト、繊維強化アスファルト、コータールエナメルなどが用いられている。しかしながらこれら材料は低温における耐衝撃性、可撓性、密着性などの物性において劣っている。またこれら材料を塗布する場合には加熱して溶融しなければならず、塗布作業に熟練を要する。さらに刺激性のガス、臭気の発生、引火の危険等の問題もある。

またタールエポキシ樹脂塗料も用いられるが、硬化がおそく、塗装後の作業性が悪く、従つて塗装効率がきわめて悪い。ポリエチレン融着も行われているが、大規模な設備を要するので少量の被覆には不向きであり鋼管の溶接部、異形部へ現場で塗装することもできない。

本発明はこれらの欠点をなくし、防食性、耐水性、耐衝撃性、絶縁性などにすぐれた金属塗装組合物を提供することを目的とする。

本発明の金属塗装組成物は、

- (a) 分子の主鎖が炭素原子と水素原子のみで形成され、分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール〔以下(a)ポリオールという〕と、
- (b) ヒマシ油又はその誘導体〔以下(b)化合物という〕と、
- (c) 分子中に2個以上の水酸基および/またはアミノ基を有し、水酸基価および/またはアミン価が120 \equiv KOH/gより高い化合物〔以下(c)化合物という。ただし(a)ポリオールおよび(b)化合物は除く。〕と、

法として共役ジエンをポリリチウム化合物のような有機金属化合物を用いたリビングアニオン重合による方法(特公昭37-8190号公報、特公昭38-342号公報)、または過酸化水素法(特公昭42-22048号公報)、ヒドロキシル基を持つたアゾビスイソニトリル系化合物(特公昭38-5998号公報)、ヒドロキシル基を持つたパーオキシド系化合物(特公昭40-14747号公報)等を開始剤としたラジカル重合による方法で、製造されたポリオール等がある。さらに(a)ポリオールとしてはアクリルポリオール、ポリエチレンポリオール、クロロブレンポリオール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の加水分解物等が挙げられる。

(b)化合物としてはヒマシ油およびそのアルキレンオキシド付加物、そのエポキシ化物、そのハロゲン化物、さらにヒマシ油を原料とした多価アルコールとのエステル交

- (d) 有機ポリイソシアネート化合物〔以下(d)化合物という〕とを含み、これらの配合比が、
 - (a)ポリオールが100~10重量部、
 - (b)化合物が0~90重量部、
 - (c)化合物が0~800重量部、
 - (d)化合物が(a)ポリオール+(b)化合物+(c)化合物のすべての水酸基およびアミノ基に対する $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ の比が0.85~1.5となる量であり、かつそれらを反応して得られるポリウレタン樹脂からなる。

本発明に用いられる(a)ポリオールとしては、水酸基を2個以上有し、共役ジエン重合体を中心とした水酸基末端液状ポリブタジエン等が挙げられる。これらは例えばPolybd R-45HT Polybd R-45, Polybd CS-15 (いずれもARCO社製)、日曹PBG-2000、日曹PBG-3000 (いずれも日本曹達製)、ポリテール(三菱化成製)等の商品名で市販されているポリオール、さらに公知の製造

換物等の誘導体等が挙げられる。

(c)化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、ヒドロキノール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリンおよびこれらのアルキレンオキシド付加物等の水酸基を2個以上有する化合物、ジアミノジフェニルメタン、メチレンビス(オルトクロルアニン)(以下MOCAという)、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、エチレンジアミン、ピペラジン等のアミノ基を2個以上有する化合物、そしてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミンおよび上記アミノ基を2個以上有する化合物のアミノ基の一部にアルキレンオキシドを付加した化合物等のアミノ基および水酸基を2個以

上有する化合物が挙げられ、水酸基価および/またはアミン価が120 mg KOH/g より高いものである。ただし(a)ポリオールおよび(b)化合物は除く。

(d)化合物としては、トリレンジイソシアネート(以下TDIという)、粗ジフェニルメタンジイソシアネート(以下粗MDIという)、液状ジフェニルメタンジイソシアネート(以下液状MDIという)、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートの単独、又はこれらのポリイソシアネートと(a)ポリオール、(b)化合物、(c)化合物、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール等の単独又は混合物との反応生成物である末端NCO含有ウレタンプレポリマー等が挙げられる。

さらに本発明の組成物は、必要に応じ触媒、増量剤およびその他の助剤〔以下これらを総称して(e)添加剤という〕を含むこと

ができる。

(e)添加剤の触媒としては、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛等の有機金属化合物が用いられる。

増量剤としては、コールタール、プロセスオイル、アスファルト、液状石油樹脂、無機ファイラー等が挙げられる。

助剤としては、発泡防止剤、消泡剤、減粘剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等が挙げられる。

本発明組成物において、(a)ポリオールと(b)化合物の配合比は、(a)ポリオールが100～10重量部、(b)化合物が0～90重量部であつて、両者を合計して100重量部となるように使用すべきである。

(b)化合物は、(a)ポリオールに比較して一般に低粘度であり、(a)ポリオールとの併用系において減粘効果があり、作業性が良く

なる。このことはスプレー塗装する場合、樹脂原料のネバリを解消出来る要因となる。さらに(a)ポリオール、(b)化合物いづれもポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールから得られる一般のウレタン樹脂と比較して、樹脂の吸水率は少なく、併用することにより吸水性が増大することなく、従つて絶縁抵抗の大きい樹脂が得られる。一方(a)ポリオールが10重量部未満の場合ヒマシ油のエステル基に起因する樹脂の加水分解が生じ易い。

(c)化合物は、(a)ポリオールおよび(b)化合物の合計100重量部に対して、0～300重量部用いることができる。また(a)ポリオール+(b)化合物+(c)化合物の平均水酸基価、またはそれと平均アミン価との合計は1000～8000 mg KOH/g であることが好ましい。(c)化合物は樹脂の機械的強度および絶縁抵抗性の向上に寄与する。一般に平均水酸基価が低くなると機械的強度は低下

するが耐寒性は良くなる。反対に水酸基が高くなると機械的強度は改良されるが耐寒性に劣る。さらに水酸基価が高くなると樹脂にもろさが現れる。

(d)化合物は、(a)ポリオール+(b)化合物+(c)化合物の水酸基およびアミノ基に対して、 $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ の比が0.85～1.5の範囲になるように使用すべきである。この比が0.85未満の場合は硬化不十分となり、粘着性が残る。他方この比が1.5を超えると遊離イソシアネート基が空気中の水分と反応して被覆層のフクレを生じ易い。

必要に応じ用いる(e)添加剤の量は任意である。

ポリウレタン樹脂を得るには次の方法が可能である。

(a)ポリオール、(b)化合物、(c)化合物、(e)添加剤の所定量をあらかじめ均一に混合した第一液と、(d)化合物の第二液とを別々に貯蔵し、使用時第一液と第二液とを混合し

金属等に塗布する。それらの方法において、金属等に塗布する場合、予めブラスト処理等の清浄処理を行い、その上にプライマーを塗布して密着性の向上を図るのが好ましい。

金属等に塗布する方法としては、例えば次の種々の方法を使用することができる。

- (1) 第一液と第二液をバットなどの適当な容器中に正確に秤量し、ドリルミキサー等で充分に混合してコテ等で塗布する方法。
- (2) 二液混合型スプレー塗装機を使用してスプレー塗装する方法。
- (3) 一般にウレタンフォームの製造に使用される多成分混合発泡機を使用して金属等の上部より混合液を流し、コテ等で均一に塗布する方法。

これらの塗布方法において、硬化速度は(e)添加剤の触媒の量によつて加減することができる。また本発明の塗装組成物は比較的厚塗り、例え

ば1mm以上に塗装するのが好ましく、場合によつては一回の塗装で所望の厚みに達しない場合重ね塗りしてもよい。

次に本発明の金属としては鋼管、矢板、鋼板、H型鋼等が挙げられる。

以上のとおり本発明によれば、吸水性、耐水性、耐衝撃性、絶縁抵抗性、防食性等の特性にすぐれ、しかも乾燥性、硬化性等の作業性にすぐれた金属塗装組成物を提供することができる。

以下実施例により本発明を説明する。実施例中「部」とあるは重量部による。

参考例

(a) ポリオールの製造

500mlのオートクレーブにイソプロパノール70部、1,8-ブタジエン100部、60%過酸化水素10gを仕込み、90℃で5時間重合を行つた。冷却後未反応の単量体、過酸化水素を減圧下で留去し、生成した重合体を取り出し、乾燥

した。

水酸基価90 mg KOH/g のポリブタジエンポリオールを得た。また同様にして水酸基価60 mg KOH/g のポリブタジエンポリオールを得た。

実施例 1.

(a) ポリオールとして水酸基価60又は90 mg KOH/g のポリブタジエンポリオール、(b)化合物としてヒマシ油、(c)化合物としてポリハードナーPA-400(ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価420 mg KOH/g ; 第一工業製薬製)。触媒としてジブチルチンジラウレート0.1部を均一に混合した第一液に、(d)化合物として液状MDIの第二液を混合し、これを予じめショットプラスした後プライマー処理した鋼管に厚さ3mmに均一に塗布した。

これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

項 目	1	2	3	4	5	6	7
実験 部							
ポリブタジエンポリオール (水酸基価 60mgKOH/g) (部)	-	-	-	50	-	45	40
ポリブタジエンポリオール (水酸基価 90mgKOH/g) (部)	80	50	20	-	45	-	-
ヒマシ油 (部)	20	50	80	50	45	45	40
ポリハートナー PA-400 (部)	-	-	-	-	10	10	20
第一液の粘度 (CPS/20°C)	1150	1500	900	1500	1900	2000	2300
液状 MDI (部)	29	34	40	30	42	39	47
引張強度 (注-1) (kg/cm ²)	11	19	25	13	78	69	120
破断時伸び (注-1) (%)	85	110	120	75	220	200	280
引裂強度 (注-1) (kg/cm)	11	10	16	11	27	27	31
吸水率 (注-2) (%)	0.23	0.32	0.36	0.22	0.60	0.50	0.90
80°C、7 時間、水中浸漬後 引張強度 (kg/cm ²)	12	22	30	15	75	67	117
破断時伸び (%)	95	97	120	80	180	180	290
引裂強度 (kg/cm)	11	10	15	12	25	30	30
絶縁抵抗試験 (Ω-m ²)	10 ¹³	5×10 ¹²	5×10 ¹²	8×10 ¹²	5×10 ¹²	8×10 ¹²	5×10 ¹²
1年間水中浸漬後	8×10 ¹²	3×10 ¹²	2×10 ¹²	5×10 ¹²	3×10 ¹²	5×10 ¹²	5×10 ¹²
衝撃性試験 (注-4)	われ、はがれ、ピンホール等の異常は認められなかった。						
偏平試験 (注-5)							

注-1: JIS-K6301に従って測定。
 注-2: JIS-K7114に従って測定。
 注-3: ポリウレタン樹脂を塗布した鋼管(200A×500)を3%食塩水中にセットし、
 オームメータにより500Vで絶縁抵抗値を測定。
 注-4: JIS-K5664に従って測定。
 注-5: JIS-G3452に従って測定。
 以下の実施例および比較例においても同じ。

実施例 2.

(a)ポリオールとして Poly bd R-45 H T (水酸基価 46.5mgKOH/g) 75部、
 (b)化合物としてヒマシ油 15部、(c)化合物としてユニオール DE-400 (ビスフェノール A にプロピレンオキドを付加したもの。水酸基価 280mgKOH/g。日本油脂製) 10部に、(d)化合物として TDI-80、33.3部を添加して窒素気流中で90°Cにおいて1.5時間反応させた後、キシレン 10部を添加した。得られたプレポリマーの粘度は25°Cで80,000CPSで遊離NCOは6.5%であった。
 このプレポリマー 100部に対して、(c)化合物として液状 MOCA (アミン価 210mgKOH/g) 39.4部を添加混合した。この混合物の NCO/OH+NH₂ の比は 1.05 である。
 次にこの混合物を、あらかじめプライマ

一を施した鋼管上に塗布し、室温で7日間養生した後試験した。結果を第2表に示す。

第 2 表

項 目	結 果
硬 度 (ショア-A)	95
引張強度 (kg/cm ²)	91
破断時伸び (%)	80
引裂強度 (kg/cm)	30
沸騰水 100 時間浸漬後	
吸水率 (%)	0.72
硬 度 (ショア-A)	96
引張強度 (kg/cm ²)	90
破断時伸び (%)	80
引裂強度 (kg/cm)	38
絶縁抵抗試験 (Ω-m ²)	
初 期	4×10 ¹³
1年間水中浸漬後	10 ¹³
衝撃性試験 偏平試験	われ、はがれ、ピンホール等の異常は認められなかった。

以上のように本発明の組成物は金属塗装材料として非常にすぐれていることが認められる。

第 3 表

項 目		結 果
金 属 塗 装 組 成 物 の 性 状	硬 度 (シヨア-A)	73
	引張強度 (kg/cm ²)	283
	破断時伸び (%)	40
	引裂強度 (kg/cm)	106
	80℃、7日間 水中浸漬後	吸水率 (%) 4.2
		硬 度 (シヨア-A) 62
		引張強度 (kg/cm ²) 163
		破断時伸び (%) 60
		引裂強度 (kg/cm) 37
	絶縁抵抗試験 (Ω-m ²)	初 期 10 ¹⁰ 3ヶ月水中浸漬後 10 ⁶
	衝撃性試験	厚さ3mm以下で ピンホールが発生した。
	偏平試験	異常は認められ なかつた。

この結果、本発明の金属塗装組成物と比較し、吸水率、絶縁抵抗、衝撃性が劣ることが認められる。

比較例 2.

(b)化合物としてヒマシ油、(c)化合物としてポリハードナーPA400(ポリオキ

認められた。

特許出願人 第一工業製薬株式会社
同 新日本製鐵株式會社
代 理 人 弁理士 赤 岡 迪 夫

比較例 1.

(a)ポリオールおよび(b)化合物以外のプロピラン388(ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価56.1mgKOH/g、第一工業製薬製)100部、(c)化合物としてDKポリオールG480(ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価480mgKOH/g、第一工業製薬製)82部、(e)添加剤(触媒)としてジブチルチンラウレート0.2部、(e)添加剤(その他の助剤)として粉末ゼオライト5部および着色剤8部を均一に混合したものを第一液とした。この第一液100部に対して(d)化合物として粗MDI60.9部(NCO/OH=1.1)の第二液を実施例2と同様に混合し、鋼管に塗布した。結果を第3表に示す。

シアルキレンポリオール、水酸基価420mgKOH/g、第一工業製薬製)、触媒としてジブチルチンラウレート0.1部を均一に混合した液に、(d)化合物として液状MDI(精製)の第二液を混合し、実施例1と同様に行つた。結果を第4表に示す。

第 4 表

項 目		実験 1	2
第 一 液	ポリブタジエンポリオール (部)	—	—
	ヒマシ油 (部)	90	90
	ポリハードナーPA-400 (部)	10	10
	ジブチルチンラウレート (部)	0.1	0.1
	第一液の粘度 (CPS/20℃)	900	900
第二液	MDI (部)	47.7	47.7
金 属 塗 装 組 成 物 の 性 状	80℃、7日間、水中浸漬後の吸水率(%)	0.90	0.90
	絶縁抵抗試験 (Ω-m ²)	初 期 5×10 ¹² 1年間水中浸漬 10 ⁵	5×10 ¹² 10 ⁵

実験 1 は作業性は良好であつたが絶縁抵抗値の経時変化が大きく塗膜の劣化が